Experimentelle Beiträge

zur Kenntnis der optischen Konstanten der Halogenverbindungen einiger Schwermetalle

---

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

---

ACAD LIBRARY

Vorgelegt von

Alfred Mey

[1906]

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Wiener und Des Coudres.

Leipzig, d. 10./VII. 1906. Der Procancellar
Marx.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 5
Die Herstellung des Versuchsmaterials 6
Die angewandten Messmethoden 9
Der Messapparat 13
Der Gang der Messung 14
Der Genauigkeitsgrad der Messung 16
Absorptionsmessungen 17
Platin, Allgemeines 19
Zerstäubung in Joddampf 19
„ „ Bromdampf 21
„ „ Chlor (Platinchlorür) 23
Gold, Allgemeines 24
Zerstäubung in Joddampf 25
„ „ Bromdampf 25
„ „ Chlor 26
Allgemeine Bemerkungen zur direkten Zerstäubung im Halogen 26
Kupfer, Allgemeines 27
Jodür 29
Absorption des Jodürs 33
Bromür 34
Chlorid und Chlorür 35
Silber, Allgemeines 36
Jodsilber 37
Bromsilber 37
Anwendung der Gräserschen Methode zur interpolatorischen Bestimmung der Brechungsexponenten molekularer Metalle 40
Zusammenfassung der Resultate 44

Einleitung.

Ob den Metallen in fein verteiltem Zustande andere optische Konstanten zukommen, oder die gleichen wie in zusammenhängendem oder kohärentem Zustande, ist noch eine offene Frage. Wernicke hat die erstere Annahme für richtig gehalten und hat versucht, den Brechungsexponenten des „molekularen Silbers" zu ermitteln, während Kirchner[1]) aus Beobachtungen an Lippmannschen Schichten, welche Silber in feinverteiltem Zustande enthalten, mit Benützung der Lorenz-Lorentzschen Mischungsformel für dieses Silber einen Brechungsexponenten gleich 0.18 gefunden hat, ein Wert, wie er auch von Drude für kohärentes Silber gefunden wurde.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist es von Wichtigkeit, festzustellen, welchen Brechungsexponenten die Metalle in Verbindungen zu haben scheinen, wenn man sie mit der Methode der Refraktionsäquivalente bestimmt. Welche Schlüsse man aus einer derartigen Berechnung ziehen darf, ist allerdings unsicher. Aber die von Herrn Gräser[2]) in dieser Richtung angestellten Untersuchungen haben doch ergeben, dass der aus dem Refraktionsäquivalent berechnete Brechungsexponent eine stetige Funktion des Molekulargewichtes, bezw. der Grösse des hinzutretenden Refraktionsäquivalentes ist, und dass man z. B. bei Wasserstoff aus dieser Kurve für den Wert Null des zutretenden Refraktionsäquivalentes mit ziemlicher Genauigkeit den richtigen bekannten Wert des Brechungsexponenten des Wasserstoffs erhält.[3]) Wenn man also überhaupt von dem Brechungsexponenten des — „molekularen Metalls" — sprechen darf, so liegt eine gewisse Wahrscheinlich-

---

[1]) Kirchner, Leipzig. Diss. u. Dr. Ann. 13. 1904. p. 239.

[2]) Gräser, Beiträge zur Kenntnis der optischen Eigensch. der Oxyde einiger edler Metalle. Leipzig, Diss. 1903. p. 46.

[3]) Will man die im folgenden besprochene Annahme von dem Vorhandensein eines „molekularen Metalles" vermeiden, so kann man den auf dem Gräserschen Wege gefundenen Wert als den Refraktionsgrenzwert des Brechungsexponenten bezeichnen.

keit vor, dass er durch einen solchen Grenzwert gefunden werden kann, falls nicht die Nachbarschaft eines Absorptionsstreifens den Vergleich ausschliesst. So hat Herr Gräser als mutmasslichen Brechungsexponenten des — „molekularen Silbers“ — den Wert 2.0 gefunden, welcher, der Grösse der Brechungsexponenten der Silberverbindungen entsprechend, einen Wert weit über 1 besitzt, im Gegensatz zu dem unter 1 liegenden Brechungsexponenten des kohärenten Silbers.

Es erschien wünschenswert, diese Methode auch noch auf andere Metalle auszudehnen. Die Voraussetzung dafür sind Bestimmungen der Brechungsexponenten einer Reihe von Verbindungen des Metalls, in denen der Prozentgehalt an Metall zu möglichst hohen Werten ansteigt. Die genauere Kenntnis der optischen Eigenschaften dieser Verbindungen und ihrer Darstellung beansprucht ausserdem ein selbständiges Interesse, das durch die Möglichkeit ihrer Verwendung zu anderen optischen Untersuchungen gesteigert wird.

Ich habe daher versucht, die optischen Eigenschaften der Halogenverbindungen einiger Metalle zu bestimmen. Leider stellte es sich als ausserordentlich schwierig heraus, geeignetes Versuchsmaterial zu erhalten. Der weitaus grösste Teil der Metallhalogenverbindungen ist zudem hygroskopisch und daher der optischen Messung sehr schwer zugänglich. Durch diese Umstände wurde die Zahl der für die Untersuchung erreichbaren Stoffe sehr beschränkt.

Die Herstellung des Versuchsmaterials.

Schon Plücker[1]) wies darauf hin, dass man in den durch Kathodenzerstäubung hergestellten Metallspiegeln ein ausserordentlich geeignetes Material zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der Metalle besitze. Es hat dann vor allen Dingen Dessau[2]) die Bedingungen angegeben, unter denen man reine Metallspiegel in für optische Untersuchungen geeigneter Form erhalten kann. Gräser[3]) benützte die schon früher gemachte Be-

[1]) Plücker, Pogg. Ann. 105. 1885. p. 68.
[2]) Dessau, Wied. Ann. 29. 1886. p. 353.
[3]) Gräser, l. c.

obachtung, dass bei der Zerstäubung in Luft eine teilweise Oxydation eintritt, dazu, um durch Kathodenzerstäubung in einer Sauerstoffatmosphäre reine Oxydlamellen darzustellen, an denen sich sehr bequem optische Messungen machen lassen. Derartige Lamellen der Halogensalze herzustellen, war das Ziel meiner Versuche. Hierbei boten sich zwei Wege, entsprechend der Art des Verhaltens der Metalle gegenüber den Halogenen.

Hat man es mit Metallen zu tun, die unmittelbar oder bei gelindem Erwärmen sich schnell mit den Halogenen verbinden, so hat man nur nötig, Metallspiegel durch Kathodenzerstäubung im Wasserstoffvakuum herzustellen und diese den Dämpfen von bezw. Jod, Brom und Chlor auszusetzen. Nach der Umwandlung zeigen die Spiegel im reflektierten Lichte schöne Interferenzfarben.

Tritt die Vereinigung von Metall und Halogen aber erst bei hoher Temperatur ein, so ist dieser Weg nicht mehr gangbar, da sich dann die Schicht von der Glasplatte loslöst. Ich versuchte deshalb, analog der Gräserschen Herstellungsweise der Oxyde, die Halogenverbindungen solcher Metalle in dünnen Blättchen darzustellen, indem ich die Metalle direkt in der betreffenden Halogenatmosphäre zerstäubte. Die Versuchsanordnung war die folgende:

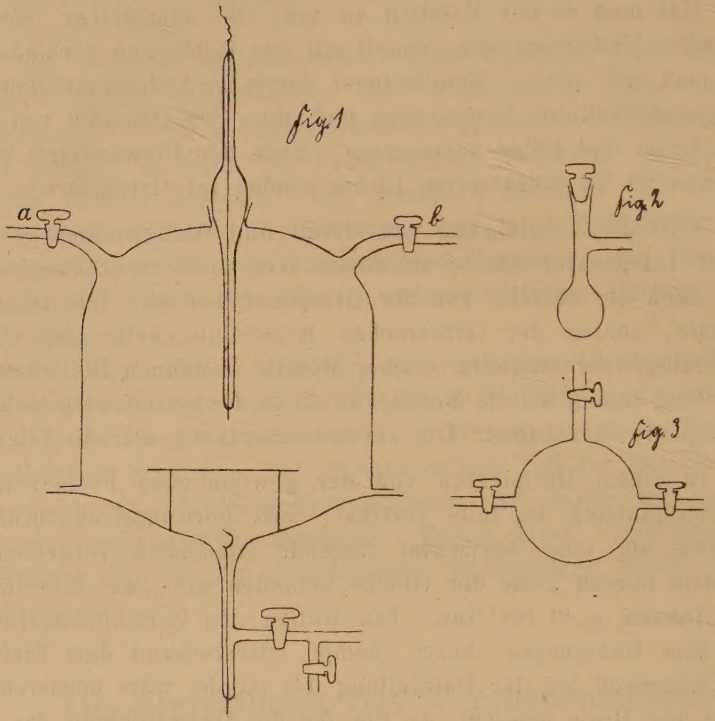
In einem Rezipienten von der gewöhnlichen Form[1]) wurde die Zerstäubung des teils vertikal, teils horizontal angeordneten Drahtes auf eine horizontal liegende Glasplatte vorgenommen. An dem oberen Teile der Glocke befanden sich zwei Zuleitungen mit Hähnen (a, b) für Gas. Ein Füllen des Zerstäubungsraumes mit dem Halogengas, bezw. -dampf, entsprechend dem Einleiten von Sauerstoff bei der Darstellung der Oxyde, wäre höchstens bei Chlor und Brom möglich, da die für die Dampfbildung des Jods notwendige Temperatur auch ein Verdampfen des Schlifffettes bedingen würde. Aber auch für jene ist diese Methode nicht anwendbar, da es nicht möglich ist, die so gefüllte Glocke zu evakuieren; denn das Metall der Quecksilber- bezw. Ölpumpe wird natürlich sehr energisch angegriffen.

Um dennoch möglichst saubere Versuchsbedingungen zu haben, und besonders Oxydbildung zu vermeiden, wurde folgendermassen

---

[1]) Siehe Fig. S. 8. (ungefähr 5 Ltr. Inhalt.)

verfahren: Ich füllte den Rezipienten zunächst durch den Hahn a mit Wasserstoff, bezw. Stickstoff. Alsdann wurde möglichst weit evakuiert und nun erst eine kleine Menge des betreffenden Halogens eingelassen. Zu diesem Zwecke war für Jod und Brom das in Fig. 2 abgebildete, für Chlor das in Fig. 3 gezeichnete Gefäss angeschmolzen; das Jod musste dabei etwas erwärmt werden. Später wurde einfach ein Schälchen mit Jod in den Rezipienten



eingesetzt; während des Auspumpens mit einer Geisslerschen Quecksilberpumpe entwickelte sich dann schon bei gewöhnlicher Temperatur genügend Joddampf, ohne dass dabei die schädliche Wirkung auf das Hg der Pumpe bedeutend war. Das Einleiten des Chlorgases, bezw. des Bromdampfes musste durch rasches Öffnen und Schliessen des Hahnes b bewerkstelligt werden, damit der Druck im Rezipienten nicht zu sehr erhöht wurde. Alsdann konnte die Zerstäubung vonstatten gehen. Über die dabei zu beachtenden Einzelheiten wird später bei den verschiedenen Metallen berichtet werden.

Für die Zerstäubung zur Herstellung von reinen Metallspiegeln wurden Metallplatten benützt, deren Art und Form später beschrieben wird. Die Zerstäubung geschah im Wasserstoff. Um gute und festhaftende Spiegel zu bekommen, war vor allen Dingen notwendig, dass das Gas im Rezipienten vollständig trocken war, es wurde deshalb durch Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd geleitet. Um die an den Glaswänden etwa noch immer haftende Luft und Feuchtigkeit zu beseitigen, wurde zunächst evakuiert und kurze Zeit, bei vertauschten Elektroden, ein Strom durch das Gefäss geschickt. Dann wurde neues Wasserstoffgas aus einem, durch einen Schliff mit a verbundenen, Vorschaltgefäss eingeleitet und wieder ausgepumpt. Erst jetzt wurde zerstäubt, es ergaben sich sehr schöne Metallspiegel, die in ihre Halogenverbindungen umgewandelt wurden.

Das Evakuieren geschah teils mit einer gewöhnlichen Geisslerschen Quecksilberpumpe, teils mit einer Kohlschen Ölpumpe. Zur Verbindung dienten Glasrohre oder weite Messingrohre mit Öldichtung. Der Druck wurde teilweise mit einem Mc Leodschen Manometer gemessen, meist aber nur nach der Grösse des dunklen Kathodenraumes und nach der Fluoreszenz der Glaswände beurteilt.

Die Gase Stickstoff und Wasserstoff wurden in Bomben bezogen, der Stickstoff wurde vor dem Trocknen noch durch eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung geleitet, um ihn von Sauerstoffbeimischungen zu befreien. Chlor wurde aus Chlorkalk und Salzsäure hergestellt, Brom und Jod wurden bezogen.

Die angewandten Messmethoden.

Zur Berechnung des Brechungsexponenten dient als Grundlage die Beziehung zwischen der Wellenlänge in der Schicht und der in Luft:

$$n = \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

oder auch die Beziehung zwischen optischer Dicke Δ und wirklicher Dicke d eines Mediums:

$$n = \frac{\Delta}{d}$$

Die optische Dicke.

Wird ein durchsichtiges Medium in dünner Schicht vom Lichte getroffen, so tritt bekanntlich Interferenz zwischen dem an der Vorderseite und dem an der Rückseite der Schicht reflektierten Strahl ein, und so werden bei Anwendung weissen Lichtes alle die Farben ausgelöscht, für die die Dicke der Lamelle $^1/_2$ ihrer Wellenlänge oder ein ganzes Vielfaches davon ist. Die Lamelle erscheint im reflektierten Lichte gefärbt. Wird dieses Licht durch ein Prisma zerlegt, so werden an der Stelle der ausgelöschten Farben im Spektrum schwarze Interferenzstreifen erscheinen. Die Wellenlänge in Luft einer solchen Stelle sei λ, m die Ordnungszahl des Streifens, dann ergibt sich für die optische Dicke:

$$\Delta = \frac{m\lambda}{2}.$$

Die Ordnungszahl wird bei Schichten mit gleichmässig wachsender Dicke folgendermassen bestimmt. Hat man für eine bestimmte Wellenlänge an einer Stelle des Spiegels einen Interferenzstreifen gefunden, so erhält man die Interferenz der nächsthöheren oder nächstniederen Ordnung, wenn man den Spiegel vor dem Spalt solange verschiebt, bis eine zweite Stelle der Schicht eine Interferenz für dieselbe Wellenlänge ergibt. Die Differenz der für beide Stellen gefundenen wirklichen Dicken[1]) muss dann, in die Dicken dividiert, zwei aufeinanderfolgende ganze Zahlen, die Ordnungszahlen der betreffenden Interferenzen geben.

Hat man dagegen gleichmässig dicke Schichten, so stösst die Bestimmung der Ordnungszahl auf Schwierigkeiten. Wernicke[2]) half sich, indem er bei der Verwandlung des Silbers in die Halogenverbindung beobachtete, wie oft eine bestimmte Farbe, z. B. das Gelb des Na-Lichtes bei der allmähligen Umwandlung sich wiederholte, oder aber für AgJ, indem er, von der Dicke O ausgehend, für die verschiedenen Ordnungen die Lage der dann im Spektrum erscheinenden Interferenzen bestimmte. Man kann

---

[1]) siehe p. 11.

[2]) Wernicke, Pogg. Ann. Erg. Bd. 8. 1878.

aber die Ordnungszahl auch genügend genau bestimmen, wenn man angenähert den Brechungsexponenten der Substanz kennt. Nach der Wernickeschen[1]) Formel für die Dicke:

$$d = \frac{m}{2} \cdot \frac{\lambda_1}{n_1} = \frac{m+1}{2} \cdot \frac{\lambda_2}{n_2} = \ldots\ldots$$

ergibt sich dann aus der Lage zweier benachbarter Interferenzstreifen im Spektrum die Beziehung für m:

$$m = \frac{n_1 \lambda_2}{n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2}.$$

Die wirkliche Dicke.

Um die wirkliche Dicke zu bestimmen, wurden, entsprechend der verschiedenen Art des Versuchsmaterials, verschiedene Messmethoden angewendet.

Die Wienersche Methode: Bei den durch Zerstäubung im Halogengas bezw. -dampf hergestellten, im Durchschnitt keilförmigen Spiegeln wurde die von Wiener[2]) angegebene und auch von Gräser angewandte Methode benützt, bei der man aus der Schicht einen Streifen auswischt und alsdann eine Glasplatte auflegt. Die dadurch entstehenden Luftlamellen verschiedener Dicke zwischen Deckplatte und Schicht einerseits und Deckplatte und Unterlagsplatte andererseits liefern im reflektierten Licht zwei Systeme von Interferenzen, die an der Grenze des weggewischten Streifens gegeneinander verschoben sind. Aus der gegenseitigen Verschiebung lässt sich die Dicke der Schicht als Differenz der Dicken der beiden Luftlamellen berechnen unter Zugrundelegung der Formeln:

$$2(D+d) = m\lambda_0 = (m+1)\lambda_1 = (m+2)\lambda_2 = \ldots.$$
$$2D = m'\lambda'_0 = (m'+1)\lambda'_1 = (m'+2)\lambda'_2 = \ldots.$$

Dabei bedeuten $\lambda_0, \lambda_1, \ldots$ und $\lambda'_0, \lambda'_1, \ldots$ die Lage der Interferenzen der dickeren, bezw. dünneren Luftlamelle, m und m′ sind die entsprechenden Ordnungszahlen.

---

[1]) Wernicke, Pogg. Ann. Erg. Bd. 8, p. 68. 1878.
[2]) Wiener, Wied. Ann. 31, 1887, p. 659.

Die Wienersche Methode versagt, wenn die Luftinterferenzen durch die Interferenzen der Schicht gestört werden, d. h. wenn, wie Wiener[1]) zeigte, diese eine Verschiebung jener bewirken. Für solche Fälle wurde von Sharp[2]) ein indirektes Verfahren angegeben, das Gräser[3]) teilweise benutzt und auch nochmals näher beschreibt. Es besteht darin, dass man von der Schicht, aus der man einen oder mehrere Streifen ausgewischt hat, einen Abdruck mittels einer aus Kolophonium und Burgunderpech hergestellten Masse macht und an diesem, nach Aufdecken einer Glasplatte, nach der Wienerschen Methode die Schichtdicke als Differenz der Dicken zweier aneinandergrenzender Luftlamellen bestimmt.

Diese die Anwendung der direkten Methode verhindernden Umstände traten ein bei der Dickenmessung an aus chemisch reinem Kupfer hergestellten Kupferjodürspiegeln. Aber auch bei der Anwendung der Sharpschen Methode stiess ich auf Schwierigkeiten. Es zeigte sich nämlich, dass sich regelmässig, auch wenn die Erwärmung und Abkühlung ausserordentlich langsam vorgenommen wurde, mit dem Abdruck zugleich auch die Schicht von der Glasplatte löste. Der Grund für dieses Verhalten ist wohl darin zu suchen, dass beim Jodieren des Kupferspiegels die Schicht sich sehr auflockert und der Zusammenhang zwischen Schicht und Platte viel loser wird, da ja die Umwandlung mit einer ungefähr fünffachen Volumvergrösserung verbunden ist. Ein nachträgliches Loslösen der Schicht vom Abdruck auf chemischem Wege ist nicht zu empfehlen, weil dadurch der Abdruck leidet.

Dickenbestimmung durch Wägung: Um dennoch die Dicke der Kupferjodürschicht bestimmen zu können, wurde versucht, ob man nicht die von Wernicke[4]) zur Bestimmung der Dicke seiner Silberhalogenschichten benützte direkte Methode der Wägung anwenden könnte. Dazu bedarf es gleichmässig dicker Schichten. Wernicke stellte seine Schichten durch Reduktion einer Silbersalzlösung mittels aldehydhaltiger Reduktionsflüssigkeit her. Ich versuchte, ein Glasblättchen von ungefähr 15 mal 15 mm Fläche durch elektrische Zerstäubung gleichmässig dick zu beschlagen.

---

[1]) Wiener, Wied. Ann. 31, 1887, p. 659.
[2]) Sharp. Drudes Ann. 3. 1900 p. 210.
[3]) Gräser, l. c. p. 10.
[4]) Wernicke, Pogg. Ann. 142, p. 560/573.

Das gelang in der Tat, wenn ich als Elektrode eine runde Kupferplatte von 7 cm Durchmesser benutzte, unter deren Mitte ich das Blättchen legte. Eine solche Schicht hatte nach dem Jodieren, wenn sie nicht sehr dick war, überall eine gleichmässige Interferenzfärbung, dickere Schichten sahen gelblichweiss aus und wurden zur Prüfung der Gleichmässigkeit vor den Spalt des Spektrometers gebracht. Es zeigten sich dann Interferenzen der Schicht, die ihre Lage im Spektrum nicht veränderten, während man das Blättchen in seiner ganzen Ausdehnung vor dem Spalte verschob.

Die Dickenmessung gestaltet sich nunmehr sehr einfach. Ist p das Gewicht des Glasblättchens ohne Schicht, q das desselben Blättchens mit Schicht, s die Dichte der Substanz, die für alle in Betracht kommenden Medien bekannt ist und den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein, 3. Auflage 1905, entnommen wurde, und f der Flächeninhalt des bestäubten Glasblättchens, so berechnet sich die Dicke d der Schicht nach der Formel:

$$d = \frac{q - p}{s \cdot f}$$

Diese Methode wurde dann auch noch bei den Messungen an den Silbersalzen verwendet.

Der Messapparat.

Die Anordnung des Messapparates ist dieselbe wie die von Gräser angegebene.

Das parallel gemachte Licht einer Nernstlampe mit linearem Glühkörper wurde mittels total reflektierenden Prismas auf den auf einem vertikal und horizontal verschiebbaren, sowie um seine vertikale Achse drehbaren Tischchen einer optischen Bank angebrachten Spiegel geworfen und von diesem senkrecht reflektiert. Die horizontale Verschiebung des Tischchens parallel zur Spaltebene des Spektrometers geschah auf einer Schlittenvorrichtung mittels Schraube längs eines Massstabes, dessen Nonius eine Ablesung von 0.01 mm gestattete. Durch eine Linse, die das Bild des Spiegels auf die Ebene des unsymmetrischen Spaltes eines von Krüss in Hamburg gelieferten Spektrometers entwarf, ging das

Licht dann in den Kollimator und wurde durch ein auf dem festgestellten Spektrometertischchen in Minimumstellung unverrückbar angebrachtes Rutherfordsches Prisma von starker Dispersion zerlegt. Das Fernrohr des Spektrometers war durch eine Schraube auf einem Teilkreis verschiebbar, dessen Nonius halbe Minuten abzulesen gestattete. Die Ableselupen der Nonien waren zur Vermeidung der Parallaxe verschiebbar angelegt.

Das Spektrometer wurde vor dem Gebrauch auf die gewöhnliche Weise geaicht und aus der darnach gezeichneten Dispersionskurve wurde für den Gebrauch eine Tabelle ausgeschrieben.

Um die bei der Dickenmessung störenden Wärmestrahlen abzuhalten, wurde in den Lichtweg vor dem Spiegel ein Glastrog mit fliessendem Wasser eingeschaltet.

Für die Wägungen wurde eine Bungesche Wage benutzt, die bis auf 0.01 mgr. genau zu wägen gestattet.

Der Gang der Messung.

Bei Lamellen mit keilförmigem Durchschnitt: Aus dem Spiegel wurde mit der Teilmaschine ein Streifen der Schicht, senkrecht zu den ovalen Interferenzen, ausgewischt. Das Auswischen geschah in allen Fällen mit einem Stahlstichel und liess sich ohne grossen Druck ausführen. Bei sehr dicken Schichten, besonders beim Kupferjodür, kam es oft vor, dass die Schicht beim Wegwischen sich aufrollte, oder dass die Grenzlinie nicht scharf wurde. Bei so dicken Spiegeln, wie sie besonders für die Absorptionsmessung benutzt wurden, liess sich dieser Übelstand umgehen, wenn man schon aus der metallischen Schicht den Streifen auswischte und dann erst jodierte. Ausserdem wurden senkrecht zum weggewischten Streifen einige Marken eingeritzt, mit deren Hilfe man eine bei der Bestimmung der Schichtinterferenzen benützte Stelle bei der Dickenmessung genau wiederfinden konnte.

Für die Bestimmung der Schichtinterferenzen wurde nunmehr die Glasplatte mit dem Spiegel auf dem Tischchen der optischen Bank vertikal, mit der unbestäubten Seite nach dem Lichte zu, so angebracht, dass der weggewischte Streifen senkrecht zum Spalt verlief. Um die Vorderflächenreflexion der Glasplatte zu be-

seitigen, wurde auf die dem Lichte zugekehrte Seite des Spiegels ein Prisma mit kleinem brechendem Winkel gekittet; dasselbe Prisma wurde dann zum gleichen Zwecke bei der Dickenmessung benutzt. Nachdem das Fadenkreuz auf eine der Grenzlinien des weggewischten Streifens eingestellt war, wurden die Schichtinterferenzen in der Weise bestimmt, dass das Fadenkreuz des Fernrohrs von 20 zu 20 $\mu\mu$ auf eine bestimmte Wellenlänge festgestellt blieb, während durch Verschieben des Schlittens die Stellen der Lamelle längs des weggewischten Streifens gesucht wurden, an denen für die betreffende Wellenlänge Interferenz eintrat. Das für die Messungen benützte Spektralgebiet lag zwischen 720 und 460 $\mu\mu$.

Hierauf wurde für die Dickenmessung die Deckplatte auf die Schicht aufgelegt und diese Seite, ebenfalls mit dem Prisma versehen, dem Spektrometer zugekehrt. Mit Hilfe der Marken liessen sich nun alle die Stellen des Spiegels bestimmen und vor den Spektrometerspalt bringen, an denen für eine bestimmte Wellenlänge Auslöschung konstatiert war. Für diese wurden nun die Schichtdicken bestimmt. Das geschah, wenn die Schicht dick genug war, möglichst, indem die Lage von Koïnzidenzen bestimmt wurde. Waren deren zwei gleichzeitig im Spektrum sichtbar, so liess sich leicht ihre Ordnungszahl berechnen. Teilweise wurde auch so verfahren, dass die Dicke der Lamelle längs der Grenzlinie von $^1/_2$ zu $^1/_2$ mm bestimmt und mit Hilfe dieser Werte eine Dickenkurve des Spiegels aufgezeichnet wurde. Aus dieser konnten dann die Dicken für die gewünschten Stellen abgelesen werden.

Auf diese Weise erhielt man die Werte des Brechungsverhältnisses einer Substanz für eine ganze Reihe von Lichtwellen, deren Unterschied immer 20 $\mu\mu$ betrug.

Bei gleichmässig dicken Schichten: Die vorher mittels der Teilmaschine ausgemessenen und dann gewogenen Glasblättchen wurden nach dem Bestäuben und der Umwandlung in die gewünschte Halogenverbindung wieder gewogen. Alsdann wurden die Blättchen zur besseren Handhabung mit der Glasseite auf eine grössere Glasplatte mittels Kanadabalsams aufgekittet und nunmehr vor dem Spalt des Spektrometers vertikal auf dem verschiebbaren Tischchen angebracht, wobei die Schichtseite dem Lichte zugekehrt war. Nachdem durch Verschieben der Schicht parallel

zur Ebene des Spaltes auf gleichmässige Dicke geprüft war, wurde die Lage der im Spektrum erscheinenden Interferenzen bestimmt.

Jetzt ist man in der Lage, die Brechungsexponenten für alle die Farben bestimmen zu können, an deren Stelle im Spektrum ein Interferenzstreifen erschien. Durch Messung verschiedener Spiegel von anderer Dicke lassen sich genügend Brechungsexponenten finden, um mit deren Hilfe eine Dispersionskurve für das betreffende Medium zu zeichnen.

Der Genauigkeitsgrad der Messung.

Für Lamellen mit nach der Mitte zu gleichmässig wachsender Dicke wurde dieselbe Messmethode mit Apparaten, die dieselbe Genauigkeit der Ablesung gestatteten, angewendet, die Gräser für die Bestimmung der Brechungsexponenten der Metalloxyde benutzt. Die Genauigkeit dieser Methode gibt Gräser[1]) als soweitgehend an, dass ein Messungsfehler in die zweite Dezimale des Wertes für n eingehen kann. Dieselbe Genauigkeit ist also bei meinen Messungen des Brechungsexponenten von Kupferjodür aus käuflichem Kupfer, für Platinchlorür und die Platinbromverbindung anzunehmen.

Die Genauigkeit dieser Methode sinkt sehr rasch, wenn man Schichten zu messen hat, deren Dicke 400 $\mu\mu$ nicht überschreitet. Dann bewirkt nämlich ein Fehler von 2% in der Dickenmessung bereits eine bedeutende Änderung der zweiten Dezimale von n, sodass diese als sehr ungenau angesehen werden muss. Dieser Fall trat bei den Messungen am Kupferbromür ein, das ich, wie später erklärt werden wird, als brauchbar für die Messung nur in keilförmigen Schichten herstellen konnte, deren maximale Dicke nicht mehr als 400 $\mu\mu$ betrug.

Bei der Messung an gleichmässig dicken Schichten ist der Fehler geringer. Die Messung der optischen Dicke, d. h. die Einstellung des Fadenkreuzes auf die Schichtinterferenzen kann, da die Interferenzen sehr deutlich sind, sehr genau geschehen. Ebenso

[1]) Gräser, l. c. p. 17.

ist die Ausmessung des Glasblättchens mittels der Teilmaschine sehr genau. Grösser ist der Fehler, der sich bei der Dickenmessung durch Wägung einstellen kann. Da die Bungesche Wage auf 0.01 mgr genau wägt, das Gewicht meiner Schichten aber höchstens 1 mgr, gewöhnlich aber weniger betrug, so ist der mögliche Fehler auf ungefähr 1% einzuschätzen. Geringe Fehler können auch noch eintreten dadurch, dass die Schicht nicht vollkommen gleichmässig dick ist, da sich bei der Prüfung der Spiegel auf gleiche Dicke oft zeigte, dass sich unmittelbar am Rande des Blättchens die Interferenzen nach der Seite der längeren Wellen verschoben. Nach alledem lässt sich sagen, dass der Messungsfehler höchstens eine Änderung der zweiten Dezimale um eine Einheit bewirken kann.

Dass die Abweichungen der an verschiedenen Spiegeln gemachten Messungen untereinander etwas grösser sind, liegt jedenfalls an Trübungen, die leicht eintreten können. Diese Trübungen können, wenn sie stark sind, bedeutende Anormalitäten des n herbeiführen, wie durch Beispiele beim Kupferjodür gezeigt werden wird. Sie sind aber bei den zur definitiven Messung benutzten Spiegeln so gering, dass sie auf andere Weise, z. B. durch Undeutlichkeit der Schichtinterferenzen, sich nicht mehr bemerkbar machen, aber doch noch einen Einfluss auf den Wert des n ausüben.

Absorptionsmessungen.

Absorptionsmessungen wurden nur in einem Falle, und zwar beim Kupferjodür vorgenommen. Die Anordnung des Messapparates ist hier genau wie die von Gräser benützte. Die Schicht, aus der ein Streifen ausgewischt war, wurde vor den Spalt eines Steinheilschen Gitterspektrometers mit symmetrischem Doppelspalt und Trommelablesung gebracht, nachdem auf die Schichtseite ein Prisma mit kleinem Keilwinkel mittels Kanadabalsams aufgekittet worden war. Die Beleuchtung geschah durch das parallel gemachte Licht einer Nernstlampe mit linearem Glühkörper, das von der Glasseite aus durch die Schicht hindurchging, und dann von einer Linse gesammelt wurde, die das Bild der Schicht auf der Spaltebene entwarf.

Nachdem die beiden Spalthälften auf gleiche Helligkeit geprüft waren, wurde der Spiegel so orientiert, dass das Bild der Trennungs-

linie von Schicht und weggewischtem Streifen mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften zusammenfiel. Die Messung geschah so, dass der feste Spalt durch den weggewischten Streifen hindurch beleuchtet wurde.

Der Absorptionskoeffizient ergibt sich aus der Formel:

$$nk = \frac{\ln b}{2\pi \frac{d}{\lambda}}$$ [1])

wobei b das Verhältnis des veränderlichen zum festen Spalt, d die Dicke der Schicht, λ die Wellenlänge des Lichtes in Luft ist.

Das Verhältnis der Spaltbreiten bedarf noch einer Korrektion, die bedingt ist durch den Verlust, den das durchgehende Licht infolge der Reflexion erleidet. Ist die Intensität des einfallenden Lichtes gleich 1, so ist der Betrag des durch Reflexion verloren gehenden Lichtes gleich

$$\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

wo n der Brechungsexponent der vom Lichte durchsetzten Substanz gegen Luft ist. Die Intensität nach dem Durchgange ist also

$$1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

Da nun bei der Absorptionsmessung das Licht einmal durch Glas, das andere Mal durch die Schicht geht und die Brechungsexponenten der beiden Medien verschieden sind, so wird der durch die Reflexion bedingte Verlust verschieden sein, und man hat deshalb das beobachtete Verhältnis der Spaltbreiten noch mit einem Faktor

$$1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 : 1 - \left(\frac{n_1-1}{n_1+1}\right)^2$$

zu multiplizieren, wobei n_1 und n die Brechungsexponenten von Glas bezw. aufgelegter Schicht bedeuten.

Die Absorption wurde für die verschiedenen Teile des sichtbaren Spektrums gemessen. Zu diesem Zwecke war ein Diaphragma im Fernrohr angebracht, das es ermöglichte, einzelne Teile des Spektrums herauszuschneiden. Die Messung geschah von 20 zu 20 $\mu\mu$ und wurde so vorgenommen, dass für jede Wellenlänge immer zwei verschiedene Breiten des festen Spaltes zu Grunde

[1]) Graeser gibt diese Formel mit dem Faktor 4 statt 2 im Nenner an. Dessen Werte für nk sind demnach mit 2 zu multiplizieren.

gelegt wurden. Für jede dieser Spaltbreiten wurden dann zehn Einstellungen des veränderlichen Spaltes auf gleiche Helligkeit bewerkstelligt. Daraus wurde der Wert von b berechnet

Um etwaige Beeinflussung des Absorptionskoeffizienten durch noch im durchgehenden Lichte auftretende Schichtinterferenzen zu vermeiden, wurden Spiegel verschiedener Dicke untersucht und, wegen der sehr geringen Absorption, möglichst dicke Spiegel.

Platin.

Bei den Versuchen mit Platin wurde eine Elektrode aus käuflichem, von Heräus bezogenem Platindraht von 0.7 mm Dicke verwendet. Dieser war entweder als einfache, ungefähr 1 cm lange Spitze senkrecht zur Auffangeplatte oder horizontal angeordnet. Im ersten Falle wurde, um ein Zerstäuben des Einschmelzglases zu vermeiden, ein Röhrchen aus Jenenser Glas übergeschoben, im zweiten Falle bildete der Draht ein kleines Rechteck mit den Seiten 2.0 und 0.2 cm, dessen beide Enden in das Glas des ihn tragenden Schliffes eingeschmolzen und hier mit dem Zuleitungsdrahte verbunden waren. Um nur das Zerstäubungsprodukt der unteren Rechtecksseite auf die Glasplatte kommen zu lassen, wurde in die Schleife ein rechteckiges Blättchen aus geschmolzenem Quarzglas eingeklemmt. Glimmer bewährte sich nicht, da er bei der Glühtemperatur der Elektrode, die teilweise herrschte, zerstäubte.

Die Auffangeplatten aus gewöhnlichem Spiegelglas wurden vor der Verwendung mit Salpetersäure und Kalilauge gereinigt.

Zerstäubung im Joddampf.

Das Jod wurde in einem Porzellanschälchen in das Zerstäubungsgefäss gebracht, dann wurde der Rezipient mit Wasserstoff gefüllt; das Evakuieren geschah mit einer Geisslerschen Quecksilberluftpumpe und zwar soweit, dass Fluoreszenz der Glaswände eintrat. Die Zerstäubung wurde zunächst mit einem kleinen Induktorium von 3 cm Funkenlänge vorgenommen, später wurden auch Versuche mit einem grösseren von Keiser und Schmidt ge-

lieferten Induktor gemacht, der bei einem Primärstrom von 16 Volt einen Funken von 25 cm gibt. Die Unterbrechung geschah bei beiden Apparaten mittels Deprez-Unterbrechers.

Das erhaltene Zerstäubungsprodukt von brauner Durchsicht zeigte fast in allen Fällen von der Vorderseite im reflektierten Lichte die bekannten Interferenzringe, während dieselben dagegen von der Glasseite aus nicht zu sehen waren. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Erscheinung wäre wohl die, dass erst von einer bestimmten Temperatur der Kathode an die losgeschleuderten Platinteilchen sich mit dem Jod verbinden, sodass im Anfang metallisches Platin auf die Glasplatte niedergeschlagen wird. Um dies zu untersuchen, wurde das die Kathode tragende Glasrohr so gebogen, dass durch Drehen dieses Rohres im Schliffe die Kathode an verschiedene Stellen des Entladungsraumes gebracht werden konnte. Es wurde nun zunächst einige Zeit zerstäubt und dann erst die Kathode über die Auffangeplatte gebracht. Dadurch trat zwar einige Besserung ein, aber die Interferenzen auf der Rückseite waren noch immer nur ganz schwach und bei weitem nicht so schön wie auf der Vorderseite. Auch die Benützung von Glassorten von anderem Brechungsexponenten brachte keine Änderung der Erscheinung. Es wurden noch folgende Änderungen der Versuchsbedingungen vorgenommen:

Um die Konzentration des Joddampfes zu erhöhen, wurde das Experimentierzimmer auf 30° C geheizt und die Glasplatte noch besonders auf elektrischem Wege erwärmt, damit dort keine Kondensation des Joddampfes auftreten konnte. Die Spannung wurde in weiten Grenzen verändert, dabei erhielt ich die besten Ergebnisse, wenn die Kathode schwach glühte. Die Entfernung zwischen Platte nnd Elektrode wurde reguliert; als geeignetster Abstand erwies sich ein bis anderthalb Centimeter, da bei grösserer Entfernung überhaupt kein ordentlicher Niederschlag entstand, bei zu geringer Distanz aber Reduktion des Niederschlages durch die Hitze der Elektrode eintrat.

Alle diese Änderungen der Versuchsbedingungen waren aber nicht imstande, den erwähnten Übelstand zu beseitigen, und so wurden schliesslich die Versuche, Jodplatinspiegel herzustellen, die sich für meine Messungen eigneten, aufgegeben.

Zerstäubung im Bromdampf.

Der Rezipient wurde mit Stickstoff gefüllt und dann möglichst weit evakuiert, sodass auch nach dem Einleiten des Bromdampfes aus dem früher beschriebenen Gefäss das Vakuum noch so gut war, dass eine regelmässige Zerstäubung eintrat. Gewöhnlich reichte die einmal zugelassene Menge von Brom nicht für die ganze Zerstäubungsdauer aus. Man konnte das deutlich an der Änderung der Farbe des Kathodenlichtes erkennen, die, im Stickstoff rötlichblau, schön grün war bei Gegenwart von genügend Brom. Ging diese Färbung zurück, so wurde abermals Bromdampf eingelassen. Andererseits war es auch nötig, die Zerstäubung möglichst so lange fortzusetzen, bis nur noch wenig freies Brom im Rezipienten war, da sonst regelmässig beim Einlassen von trockener Luft eine sichtliche Veränderung der Spiegel eintrat, die zwar teilweise wieder verschwand, die Spiegel aber beschädigte und ungeeignet für die Messung machte. Die Spannung wurde so gewählt, dass Rotglut der Kathode eintrat.

Es ergaben sich als Zerstäubungsproduckt hierbei Niederschläge, die in der Durchsicht braun, und deren Interferenzen von beiden Seiten gut sichtbar waren. Öfter wurde bemerkt, dass in der Mitte die Interferenzen undeutlich wurden und dass der Spiegel an dieser Stelle etwas metallisches Aussehen annahm. Wurde dann, in der Annahme, dass durch die zu grosse Erwärmung eine Reduktion eintritt, die Entfernung zwischen Kathode und Glasplatte vergrössert, so verschwand zwar der metallische Fleck, aber das Zerstäubungsprodukt selbst wurde schlecht. Solche Spiegel nämlich und vor allen Dingen auch die, welche bei geringer Spannung hergestellt waren, zeigten sich am Licht und an der Luft veränderlich. Sie änderten sich sofort dauernd, wenn man sie anhauchte. Setzte man einen solchen Spiegel, nachdem man die eine Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt hatte, dem Sonnenlichte aus, so konnte man auf der belichteten Seite eine deutliche Verschiebung der Interferenzen nach der Seite der dünneren Schicht zu feststellen. Der geeignetste Abstand war 7—12 mm. Es wurde noch die Spannung variiert. Die besten Spiegel ergaben sich mit dem schon erwähnten grossen Induktorium, das ohne Kondensator benutzt wurde.

Auf diese Weise hergestellte Spiegel, die keine metallisch aussehende Mitte zeigten, und auch beim Anhauchen sich nicht änderten, wurden gemessen Während der Messung veränderten sich diese Spiegel nicht, dagegen haben sie sich im Laufe einiger Monate im dunklen Kasten fast völlig zersetzt, indem sie sich zu metallischem Platin reduzierten.

Die Messungsergebnisse (siehe Tab. I) aus den verschiedenen Spiegeln weichen sehr von einander ab, ebenso schon die Ergebnisse an ein und demselben Spiegel für verschiedene Ordnungen derselben Wellenlänge. Es ist daraus zu schliessen, dass das erhaltene Zerstäubungsprodukt kein homogenes Medium ist.

Man kann nun entweder annehmen, dass noch Metall mit dem Bromid vermischt ist, oder aber dass man es mit einem Gemisch verschiedener Oxydationsstufen des Platins zu tun hat. Für die letztere Annahme spricht noch folgende Beobachtung: Es wurden einigemal Spiegel erhalten, die in der Durchsicht nicht braun, sondern gelb waren. Diese, die der Färbung nach dem Bromür entsprechen würden, hatten regelmässig in der Mitte einen braun durchsichtigen Fleck, der allmählig im Dunkeln und an der Luft kleiner wurde und schliesslich verschwand. Spiegel gelber Durchsicht ohne diesen Fleck erhielt ich nicht.

Tabelle I.

Dispersion der Brom-Platinspiegel.

λ	Spiegel Nr. 3	Spiegel Nr. 4	Spiegel Nr. 6	Spiegel Nr. 12	Spiegel Nr. 14
700	2.20	1.97	2.23	—	—
680	2.21	2.02	2.25	1.95	2.05
660	2.22	2.02	2.27	1.97	2.08
640	2.24	2.03	2.28	1.96	2.13
620	2.25	2.03	2.30	1.97	2.16
600	2.26	2.04	2.30	1.98	2.18
580	2.29	2.05	2.31	1.98	2.20
560	2.28	2.07	2.32	2.01	2.21
540	2.29	2.08	2.34	2.03	2.22
520	2.30	2.11	—	2.04	2.23
500	—	2.12	—	—	2.25
480	—	2.13	—	—	—

Zerstäubung in Chlor; Platinchlorür.

Die Zerstäubung geschah im Stickstoffvakuum, in das aus der beschriebenen Vorrichtung (p. 8) Chlor eingeleitet wurde. Die horizontale Kathode wurde durch das kleine Induktorium, dessen Primärspannung 8 Volt betrug, zerstäubt. Dabei kam die Elektrode nicht zum Glühen. Der Abstand von Kathode und Glasplatte betrug 5—7 mm. Um einen Spiegel von ungefähr 800—1000 $\mu\mu$ Dicke zu erhalten, bedurfte es einer Zerstäubungsdauer von ungefähr einer Stunde.

Das erhaltene Zerstäubungsprodukt gab auf beiden Seiten sehr schöne Interferenzen und war in der Durchsicht gelb bis braun. An den Rändern änderten die Spiegel fast regelmässig schon kurz nach dem Herausnehmen aus dem Zerstäubungsgefäss ihr Aussehen, während sie sich im übrigen während der Messung nicht veränderten. Haucht man aber einen solchen Spiegel an, so verwandelt sich sein Aussehen dauernd, die Interferenzen werden trüb und sind im Spektrum nicht mehr sichtbar. Nimmt man die Spannung grösser, sodass die Elektrode schwach glüht, so tritt durch die Erwärmung, auch wenn man mit der Auffangeplatte weiter weg geht, eine teilweise Reduktion ein. Bei geringerer Spannung und grösserer Entfernung erhält man Spiegel, die sich nicht nur am Rande, sondern bis zur Mitte ändern. Diese Änderung war besonders von der Rückseite der Schicht sichtbar und zeigte sich vor dem Spektrometer in der Weise, dass die Interferenzen, die anfangs sehr schön sichtbar waren, verschwanden. Durch Anhauchen veränderten sich die Spiegel, ohne dass die Interferenzen ganz verschwanden. Brachte man einen Tropfen Wasser auf den Spiegel, so liess dieses den oberen Teil der Schicht, auch wenn diese keinen Metallglanz zeigte, unberührt, während sich offenbar das darunter befindliche zuerst entstandene Zerstäubungsprodukt auflöste. Diese Beobachtungen scheinen dafür zu sprechen, dass man es in diesen Fällen mit verschiedenen Oxydationsstufen zu tun hat, dass zunächst das in Wasser lösliche Chlorid und dann, bei geringerer Chlorkonzentration, das unlösliche Chlorür sich bildet.

Dagegen scheinen mir die Spiegel, die nach den zuerst erwähnten Versuchsbedingungen hergestellt wurden und wenig veränderlich sind, mit Ausnahme der Randpartieen, auch dem Aussehen nach, nur aus Chlorür zu bestehen. Die an verschiedenen Spiegeln vorgenommenen Messungen sprechen durch gute Übereinstimmung dafür, dass das Zerstäubungsprodukt immer dieselbe Substanz ist.

Tabelle II.

Dispersion des Platinchlorürs.

	Spiegel Nr. 90	Spiegel Nr. 92	Spiegel Nr. 93	Mittelwerte aus der unter Benützung sämtl. Werte gezeichneten Kurve
700	1.96	1.93	1.96	1.95
680	1.97	1.95	1.97	1.95
660	1.96	1.95	1.96	1.96
640	1.97	1.95	1.96	1.96
620	1.98	1.96	1.98	1.96
600	1.99	1.97	1.98	1.97
580	1.99	1.97	1.99	1.97
560	1.99	1.97	1.99	1.98
540	2.00	1,98	2.00	1.99
520	2.00	1.98	2.00	2.00
500	2.00	1.99	2.02	2.01
480	—	2.00	2.03	2.03
460	—	2.02	2.05	2.04

Gold.

Zur Zerstäubung von Gold wurde eine Elektrode aus 1 mm dickem von Heräus bezogenem Golddraht verwendet, der als Spitze an ein Stück Platindraht angesetzt und teilweise mit diesem in das Glasrohr des Schliffes eingeschmolzen war. Aus diesem ragte er in der Länge von ungefähr 1 cm heraus. Um eine Zerstäubung des Einschmelzglases zu verhindern, wurde ein Röhrchen aus Jenenser Glas darüber geschoben.

Zerstäubung im Joddampf.

Es wurde dazu das kleine Induktorium mit 8 Volt Primärspannung benutzt, die Kathode kam ins Glühen. Der Rezipient wurde zunächst mit Wasserstoff gefüllt und dann evakuiert. Jod befand sich in einem kleinen Gefäss im Entladungsraum. Der Abstand von Drahtspitze und Glasplatte betrug 10—12 mm.

Es zeigte sich auch hier die schon beim Platin gemachte Beobachtung, dass das Zerstäubungsprodukt, das sehr rasch entstand, zwar auf der Vorderseite, nicht aber durch das Glas hindurch Interferenzfarben zeigte. Die Spiegel haben auch sämtlich einen blauen Schimmer in der Durchsicht, die äusseren Partien sind deutlich metallisch und reduzieren sich rasch vollkommen.

Um zu prüfen, ob der Wasserstoff vielleicht schon eine reduzierende Wirkung auf die Jodverbindung des Goldes ausübe, wurde in noch zwei anderen Gasen, nämlich Stickstoff und Kohlensäure, zerstäubt. Die Zerstäubung in Kohlensäure ergab Spiegel, die den im Wasserstoffvakuum hergestellten sehr ähnlich waren. Dagegen hatten die in Stickstoff zerstäubten Spiegel ein anderes Aussehen. Sie waren in der Durchsicht an den dünneren Stellen gelb, in dickeren Schichten braun. Die Interferenzfarben waren auf der Vorderseite sehr schön, doch von der Glasseite aus nur schwach sichtbar. Die Ränder des Spiegels zersetzten sich rasch und wurden erst violett dann blau durchsichtig, aber auch der ganze Spiegel zersetzte sich ziemlich schnell in derselben Weise. Dabei scheint die Reduktion am Glas schneller vor sich zu gehen; denn während der Spiegel, von der Glasseite betrachtet, schon ganz metallisch aussah, waren auf der Vorderseite noch schöne Interferenzen sichtbar.

Zerstäubung im Bromdampf.

Die Spannung des Primärstromes des kleinen Induktoriums betrug 8 Volt, dabei geriet die Elektrode ins Glühen. Das Vakuum, in das der Bromdampf eingelassen wurde, war ein Stickstoffvakuum, bei dem deutliche Fluoreszenz der Glaswände eintrat. Die

Zerstäubung ging dann sehr rasch von statten, man konnte gut beobachten, wie mit wachsender Dicke die Farbenringe sich änderten. Die Spiegel waren gelbbraun durchsichtig, sahen nach der Herstellung sehr schön homogen aus und zeigten auch von der Glasseite schöne Interferenzringe. Indessen zersetzten sie sich sehr rasch, sodass sie schon nach einem Tage fast vollständig in metallisches, grün durchsichtiges Gold zurückverwandelt waren.

Zerstäubung im Chlor.

Bei Rotglut, im Stickstoffvakuum, geht die Zerstäubung sehr rasch (innerhalb 10 Min.) vonstatten und ergibt sehr schöne Goldchloridspiegel, die braun durchsichtig sind und auf beiden Seiten schöne Interferenzen zeigen. Sie waren nicht hygroskopisch, dagegen zersetzten sie sich fast zusehends, auch im Dunkeln, sodass innerhalb einer halben Stunde die Reduktion schon sehr weit vorgeschritten war. Im Laufe eines Tages war aus dem Zerstäubungsprodukt fast vollständig grün durchsichtiges metallisches Gold geworden.

Diese Eigenschaft aller drei Halogenpräparate des Goldes, sich so schnell zu zersetzen, macht sie für eine optische Messung, die bei schnellstem Arbeiten einige Stunden dauert, vollständig ungeeignet.

Allgemeine Bemerkungen zur direkten Zerstäubung im Halogen.

Über den Vorgang der Halogensalzbildung bei der Zerstäubung edler Metalle im Halogen kommt man zu derselben Annahme, die Schuster[1]) bei der Oxydbildung durch Zerstäuben im Sauerstoff macht: Die von der Kathode weggeschleuderten, sehr stark erhitzten Teilchen verbinden sich auf dem Wege durch die Atmosphäre des Halogen mit diesem. Die Elektrode bleibt auch hier, trotzdem sie teilweise glühend ist, vollständig vom Halogen unberührt und metallisch.

Die Zerstäubungsmethode versagt im Gegenteil bei Metallen, die direkt von den Halogenen angegriffen werden. Ein dies zeigender

[1]) Schuster, Proc. of the Roy. Soc. of London 37, 1884 p. 317.

Versuch wurde mit Kupfer gemacht. Es sollte Kupferbromid oder -bromür durch direkte Zerstäubung hergestellt werden. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die für Platin und Gold benutzte. Es zeigte sich, dass, wie zu erwarten, sogleich nach dem Zulassen des Bromdampfes der Kupferdraht angegriffen wurde. Die Zerstäubung aber ergab keinen Bromkupferspiegel, sondern das Bromkupfer bröckelte nur in einzelnen gröberen Teilchen von der Elektrode ab.

Am schwersten bilden sich die Jodverbindungen, leichter die Bromverbindungen, am leichtesten die Chloride. Ja, es scheint, als ob die Affinität des Jods zu den edlen Metallen nicht gross genug sei, um eine vollständige Verbindung auf dem Wege zwischen Elektrode und Glasplatte zu bewirken. Bei den Brom- und Chlorverbindungen ist die Herstellung durch Zerstäuben prinzipiell möglich, doch scheint die Verbindung der Elemente besonders beim Gold ausserordentlich locker zu sein, da sie sich so schnell wieder löst. Dazu tritt hier die Schwierigkeit auf, dass, abhängig von der Gaskonzentration und von der Kathodenwärme, verschiedene Oxydationsstufen entstehen können, deren nachträgliche Trennung nicht möglich ist, ohne den Spiegel für die optische Messung ungeeignet zu machen. Trotzdem scheint es möglich, durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen nur eine Oxydationsstufe zu erhalten.

Ein Hauptübelstand der Zerstäubung ist wohl der, dass dieselbe nicht im reinen Halogenvakuum vorgenommen werden kann, sondern dass immer ein anderes Gas gegenwärtig ist. Dass dies nicht ganz ohne Einfluss auf die Zerstäubung ist, scheint mir aus den angeführten Versuchen bei der Zerstäubung von Gold in Joddampf hervorzugehen.

Kupfer.

Die Herstellung der Spiegel geschah zunächst durch Zerstäubung eines rechteckigen (40 mal 15 mm) Bleches von käuflichem Kupfer, das 0.3 mm dick war. Das Blech konnte an den in das Glasrohr des Schliffes meines Rezipienten eingeschmolzenen Platindraht angeschraubt werden und wurde, um ein Zerstäuben der oberen

Fläche zu verhindern, mit einem Glimmerblatt bedeckt. Zur Zerstäubung wurde das grosse Induktorium benutzt, an dessen Primärspule eine Klemmenspannung von 12 Volt angelegt wurde. Der Druck des mit Wasserstoff erfüllten Schlagraumes wurde soweit erniedrigt, dass deutliche Fluoreszenz der Gefässwände eintrat. Die Grösse des dunklen Kathodenraumes war dabei 1 bis $1^1/_2$ cm. Der Abstand der Auffangeplatte musste so reguliert werden, dass der dunkle Kathodenraum nicht bis an sie heranreichte; denn andernfalls haftete die Kupferschicht nicht fest am Glas, auch zersprang dann die Platte oft in der Richtung der Längsseite des Kupferbleches.

Da in den optischen Messungen an aus solchem Kupfer hergestellten Kupferjodürspiegeln Differenzen mit von Herrn Friedel[1]) angestellten Messungen beobachtet wurden und dies nur daran liegen konnte, dass wir beide gewöhnliches, käufliches Kupferblech, das noch andere Metalle als Beimischung enthält, benutzt hatten, so nahm ich für alle späteren Versuche chemisch reines Kupfer. Zunächst machte ich Zerstäubungsversuche mit einem von Kahlbaum bezogenen Blech elektrolytischen Kupfers, das an Stelle der gewünschten Dicke von 0.3 mm nur eine solche von 0.1 mm besass. Es ergaben sich Schwierigkeiten bei der Zerstäubung so dünnen Bleches, insofern, als sie nicht gleichmässig vonstatten ging. Die Untersuchung zeigte nämlich, dass die Spiegel regelmässig die Konturen der Platte wiedergaben, indem direkt unter den Rändern der Platte viel weniger niedergeschlagen war als ausserhalb, am meisten natürlich innerhalb dieses Gebietes.

Da ich kein dickeres Blech zur Verfügung hatte, ging ich dazu über, selbst elektrolytisches Kupfer herzustellen, indem ich ein 0.5 mm dickes Messingblech in einem von Langbein bezogenen Kupfercyankalibade verkupferte. In derselben Weise wurde dann eine kreisrunde Platte von 7 cm Durchmesser verkupfert, zu deren Zerstäubung das grosse Induktorium mit 16 bis 20 Volt Primärspannung benutzt wurde.

Die unter Beobachtung der schon früher erwähnten Vorsichtsmassregeln erhaltenen Kupferspiegel zeigten einen schönen Metallglanz und in der Durchsicht die bekannte grüne Färbung. Sie hafteten sehr gut am Glas, doch liess sich mit einem Stahlstichel

[1]) Friedel, Exper. Unters. über lamellare Doppelbrechung, Leipzig. Diss. 1905 p. 15.

leicht ein Streifen auswischen. Diese Spiegel wurden nun auf sofort zu beschreibende Weise in die gewünschten Halogenverbindungen übergeführt.

Kupferjodür.

Der Kupferspiegel wurde in einen Exsikkator gebracht, in dem sich ein Gefäss mit reinem Jod befand. Alsdann wurde Wasserstoff eingeleitet und der Exsikkator mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Das Jodieren der Schicht ging dann ziemlich rasch und gleichmässig vonstatten; bei den durch Zerstäubung eines rechteckigen Bleches hergestellten Spiegeln zeigten sich schöne ovale Interferenzen, die Spiegel wurden ausserordentlich durchsichtig. Sobald sie vollständig umgewandelt waren, wurden sie dem Joddampf entzogen.

Da das Jodid eine unbeständige Verbindung ist und sofort wieder in Jod und Jodür zerfällt, haben wir in diesem Falle es also nur mit einer möglichen Verbindung zu tun und wir können somit unsere Spiegel als Kupferjodür (Cu J) ansprechen

Das Kupferjodür ist sehr licht- und luftbeständig und veränderte sich während der Messungen nicht. Auch zeigte die Untersuchung eines Jodürspiegels, der einige Monate im dunklen Kasten gelegen hatte, keine Verschiebung der Interferenzen, noch irgend eine äusserlich sichtbare Veränderung.

Es wurde zunächst aus käuflichem Kupfer hergestelltes Jodür auf sein Lichtbrechungsvermögen hin untersucht, indem im Durchschnitt keilförmige Schichten gemessen wurden. (Siehe Tab. III.)

Die gefundenen Werte für n, die für die verschiedenen Spiegel gute Übereinstimmung zeigen, weichen, wie schon gesagt, von den von Herrn Friedel gefundenen Werten ab, und zwar sind meine Werte grösser als die Friedelschen. Der Grund dafür kann nur in der Verwendung käuflichen Kupfers liegen.

Es wurde deshalb nunmehr Kupferjodür gemessen, das aus elektrolytischem Cu hergestellt war. Dazu wurden gleichmässig dicke Schichten verwendet, deren Dicke durch Wägung bestimmt wurde. Die Dicke konnte sehr gross gemacht werden, sodass man eine ganze Reihe von Interferenzen gleichzeitig im Spektrum erhielt. Da ich durch meine vorhergehenden Messungen den angenäherten

Tabelle III.

Dispersion des Kupferjodürs aus käuflichem Kupfer.

λ	Spiegel Nr. 30	Spiegel Nr. 35	Spiegel Nr. 37
700	2.01		2.00
690			
680	2.02		2.02
670		2.03	
660	2.03		2.03
650			
640	2.04	2.04	2.04
630			
620	2.05		2.04
610		2.05	
600	2.05		2.04
590			
580	2.06	2.06	2.05
570			
560	2.07		2.06
550		2.07	
540	2.08		2.08
530			
520	2.11	2.11	2.10
510			
500	2.14		2.14
490		2.16	
480	2.16		2.17

Brechungsexponenten des Kupferjodürs kannte, konnte ich die Ordnungszahlen der Interferenzen und dann also die optische Dicke bestimmen. Der Gang einer Messung sei an einem Beispiele gezeigt:

Spiegel Nr. 52.

Dimensionen des Glasblättchens: 1.5060×1.5101 cm
Gewicht p „ „ 0.074710 gr
„ q mit Jodürschicht: 0.076085 gr
demnach: q—p 0.001375 gr

daraus berechnet sich die Dicke zu:

$d = 1086.9\ \mu\mu$.

Die optische Messung ergibt:

Interferenzen bei $\lambda =$	Ordnungszahl m	Brechungsexpon. n
716.6	6	1.978
625.4	7	2.014
558.8	8	2.059
509.8	9	2.111
471.8	10	2.170
442.8	11	2.239

Mit Hilfe der so gefundenen Werte lässt sich leicht eine Kurve für die Dispersion zeichnen, wenn man als Abscissen die λ, als Ordinaten die n aufträgt. Aus solchen Kurven wurden dann die Brechungsexponenten von 10 zu 10 $\mu\mu$ abgelesen. Die aus verschiedenen Messungen erhaltenen Werte gibt die Tabelle IV an.

Für die Messung wurden nur Spiegel benutzt, die gleichmässig dick waren und scharfe dunkle Interferenzen zeigten. Ich erhielt aber auch Spiegel, welche die Interferenzen bei weitem nicht so deutlich zeigten und offenbar getrübt waren. Äusserlich war diesen Spiegeln meist kein Unterschied von den guten anzusehen. An solchen Spiegeln angestellte Messungen ergaben für Wellenlängen von 600 bis 550 $\mu\mu$ abwärts Brechungsexponenten, die mit denen der klaren Spiegel übereinstimmten, dagegen ergaben sich für längere Wellen ganz anormale Werte. Es seien die Ergebnisse zweier solcher Messungen angeführt:

Spiegel Nr. 54		Spiegel Nr. 55	
λ	n	λ	n
722.7	2.10	661.1	2.05
635.5	2 16	564.8	2.06
535.5	2.08	503.5	2.10
491.1	2.15	463.0	2.17
457.2	2.22	433.6	2.26
431.0	2.30		

Tabelle IV.

Dispersion des aus chemisch reinem Cu gewonnenen CuJ.

λ	Spiegel Nr. 48	Spiegel Nr. 52	Spiegel Nr. 57	Spiegel Nr. 59a	Aus d. unt. Benutz. all. gef. Werte gez. Kurve
720	1.978		1.984	1.984	1.984
710	1.981		1.986	1.985	1.986
700	1.985		1.989	1.987	1.990
690	1.990		1.992	1.990	1.994
680	1.994	1.986	1.996	1.994	1.996
670	1.998	1.988	2.000	1.997	2.000
660	2.003	1.992	2.003	1.999	2.003
650	2.007	1.996	2.008	2.005	2.007
640	2.012	2.001	2.013	2.010	2.011
630	2.017	2.006	2.018	2.015	2.016
620	2.022	2.012	2.024	2.020	2.021
610	2.030	2.020	2.030	2.026	2.026
600	2.035	2.027	2.037	2.031	2.033
590	2.041	2.033	2.042	2.037	2.039
580	2.047	2.041	2.050	2.042	2.045
570	2.054	2.049	2.058	2.048	2.052
560	2.061	2.058	2.066	2.056	2.059
550	2.068	2.067	2.073	2.062	2.070
540	2.076	2.076	2.082	2.070	2.077
530	2.084	2.087	2.094	2.080	2.086
520	2.094	2.098	2.106	2.092	2.098
510	2.104	2.110	2.118	2.106	2.110
500	2.115	2.124	2.132	2.120	2.124
490	2.128	2.139	2.146	2.134	2.139
480	2.144	2.156	2.161	2.148	2.155
470	2.161	2.174	2.178	2.166	2.173
460	2.181	2.196	2.196	2.186	2.193
450	2.205	2.220	2.217	2.208	2.214
440	2.234	2.246	2.240	2.234	2.236
430	2.276	2.274	2.266	2.264	2.260

Die Absorption des Kupferjodürs.

Das Kupferjodür absorbiert sehr wenig. Geringe Trübungen, die, wie erwähnt, sehr leicht eintreten können, bewirken deshalb schon eine starke Änderung von nk. So ist der Spiegel Nr. 69 offenbar etwas getrübt gewesen. Es wurden gleichmässig dicke Schichten gemessen, deren Dicke nach der Formel:

$$2\,d = \frac{m\,\lambda_1}{n_1} = \frac{(m+1)\,\lambda_2}{n_2} = \ldots.$$

berechnet wurde.

Tabelle V.

	getrübt	ungetrübt		Mittel der
λ	Nr. 69	Nr. 67	Nr. 71	ungetrübten
	nk	nk	nk	nk
700	0.036	0.016	0.020	0.018
680	0.038	0.026	0.024	0.025
660	0.040	0.024	0.028	0.026
640	0.042	0.026	0.026	0.026
620	0.044	0.028	0.028	0.028
600	0.044	0.030	0.030	0.030
580	0.048	0.032	0.032	0.032
560	0.048	0.032	0.032	0.032
540	0.048	0.034	0.034	0.034
520	0.048	0.036	0.036	0.036
500	0.048	0.036	0.036	0.036
480	0.048	0.036	0.036	0.036
460	0.050	0.038	0.036	0.037
440	—	0.038	4.040	0.039
430	—	—	0.042	0.042
420	—	—	0.056	0.056

Kupferbromür.

Setzt man einen Kupferspiegel Bromdämpfen aus, so wandelt er sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur um. Ist genügend Brom vorhanden, so entsteht eine braune durchsichtige, sehr hygroskopische Substanz, die als Kupferbromid anzusehen ist. Dieses Kupferbromid trübt sich sehr rasch, wenn überschüssiges Brom vorhanden ist, sodass es nicht gelingt, klare Bromidspiegel zu erhalten, die sich im Trockenkasten messen liessen.

Erwärmt man das Bromid, so reduziert es sich schon bei einer Temperatur, bei der sich die Schicht noch nicht von der Glasplatte loslöst, zu einer weisslichen, sehr durchsichtigen Substanz, dem Kupferbromür, die insbesondere auch viel schwächer absorbierend ist als das Kupferbromid. Der Übergang aus einer Verbindung in die andere ist, infolge der Änderung der Durchsichtigkeit, sehr deutlich erkennbar. Die so erhaltenen Bromürspiegel waren aber stets trüb und zeigten keine Interferenzen im Spektrum, auch wenn das Bromieren und Reduzieren im Stickstoff geschah. Sehr langsames Bromieren in einer stark verdünnten Bromatmosphäre gab oft unmittelbar das Bromür, aber auch diese Spiegel waren stets trüb.

Am besten bewährte sich noch die folgende Methode: Ich erwärmte den Kupferspiegel zunächst über dem Bunsenbrenner und tauchte ihn dann für einen Augenblick in möglichst konzentrierten Bromdampf. Trifft man die richtige Temperatur, bei der aber das Kupfer noch nicht abspringen darf, so bildet sich überhaupt nicht erst das Bromid, sondern direkt das Bromür und zwar äusserst rasch. Die so hergestellten Spiegel zeigten in geringen Dicken (bis 350 $\mu\mu$) sehr schöne scharfe Interferenzen, dickere Schichten dagegen klar zu erhalten, gelang auch auf diese Weise nicht. Die erhaltene Substanz ist luftbeständig, und ebenso änderte sie sich während der (6 Stunden) Bestrahlung mit der Nernstlampe nicht.

Die Messung des Brechungsexponenten ist also nur an dünnen Schichten möglich. Dadurch wird jedoch die Genauigkeit der Messmethode so gering, dass auf die zweite Dezimale, in der sich aber erst die Dispersion bemerkbar macht, nur geringer Wert zu legen

ist. Doch kann man sagen, dass innerhalb des Spektralgebietes 700—500 $\mu\mu$ die Brechungsexponenten ungefähr zwischen 2.0 und 2.1 liegen. Es sei die Messung zweier Spiegel angeführt:

λ	Spiegel Nr. 61	Spiegel Nr. 63	Mittelwerte aus der Kurve
700	1.97	—	1.97
680	2.00	—	1.99
660	2.00	1.99	2.00
640	2.04	2.04	2.02
620	2.03	2.06	2.03
600	2.06	2.03	2.04
580	2.04	1.98	2.06
560	2.07	1.97	2.07
540	2.09	2.09	2.09
520	2.12	—	2.11
500	2.11	—	2.13
480	2.20	—	2.15

Kupferchlorid und -chlorür.

Auch Chlor und Kupfer verbinden sich ohne Weiteres, doch bildet sich hierbei[1]) ein Gemisch von Chlorid und Chlorür, die nicht getrennt werden können, ohne dass die Lamelle zerstört und ungeeignet für die optische Messung würde. Da die eine der beiden Komponenten, das Chlorid, hygroskopisch ist, wäre eine optische und Dickenmessung des Gemisches nur im Trockenkasten möglich. Hierfür lässt sich leicht, da man das Brechungsverhältnis des Jodürs kennt, eine Methode angeben, doch ist dazu die Kenntnis der Dichte der im Trockenkasten befindlichen Substanz nötig. Diese kennt man aber von dem Gemisch nicht.

Da es auch nicht gelang, aus dem käuflichen Chlorid oder Chlorür durch Schmelzen Prismen herzustellen, die eine Messung des Brechungsexponenten gestattet hätten, so musste ich auf die Chlorverbindungen des Kupfers verzichten.

[1]) Siehe Dammer, Handb.

Silber.

Die Brechungsexponenten der Halogenverbindungen des Silbers sind bereits von Wernicke[1]) bestimmt worden, und zwar nach zwei verschiedenen Methoden, deren Ergebnisse bis auf ein bis zwei Einheiten der zweiten Dezimale untereinander übereinstimmen. Gräser[2]) fand nun bei der Benutzung dieser Werte für seine Extrapolationsmethode, dass der Wert des aus Bromsilber berechneten n für Silber ganz aus der Kurve der aus den übrigen Silbersalzen berechneten Metallbrechungsexponenten herausfiel. Er regte deshalb eine Nachprüfung des Brechungsexponenten von Bromsilber an. Da auch der Wert des n_α aus Jodsilber etwas abliegt, so wurde auch dieses nochmals gemessen.

Ich benutzte die Methode der Herstellung gleichmässig dicker Schichten, da ich ja zum mindesten angenähert die Werte der Brechungsexponenten der Silberhalogene kannte. Es wurde ein kreisrundes Silberblech von 7 cm Durchmesser und 0.2 mm Dicke zerstäubt auf Glasblättchen von der beim Kupfer angewendeten Art. Als Spannung wurde die des grossen Induktoriums benutzt, dessen Primärspule mit 12 Volt beschickt wurde. Das Volumen war derart, dass schwache Fluoreszenz der Glaswände eintrat.

Die niedergeschlagenen Spiegel hatten schönen Metallglanz und waren in der Durchsicht blau. Zunächst machte es aber Schwierigkeiten, genügend dicke Silberschichten herzustellen, da dieselben regelmässig abbröckelten. Doch schliesslich gelang es auch, festhaftende Spiegel darzustellen, die fast völlig undurchsichtig waren. Eine Hauptbedingung dafür ist völlige Trockenheit im Zerstäubungsraum.

---

[1]) Wernicke, Pogg. Ann. 142, p. 560 ff; Ergbd. 1873 p. 73.

[2]) Gräser, l. c. p. 47.

Jodsilber.

Das Jodieren der Silberblättchen geschah in derselben Weise wie beim Kupfer. Die Spiegel zeigten deutliche Interferenzen. Um eine etwaige Einwirkung des Lichtes der Nernstlampe auch während der kurzen Dauer der optischen Messung auszuschliessen, wurde in den Strahlenweg ein Lichtfilter aus Jodsilber eingeschaltet. Die an den verschiedenen Spiegeln angestellten Messungen ergaben für die Dispersion des Jodsilbers die in Tabelle VI angeführten Werte.

Vergleicht man diese Werte mit den von Wernicke[1]) angegebenen, so findet man durchgängig eine Differenz von ungefähr zwei Einheiten der zweiten Dezimale, um welche die von mir gefundenen Werte grösser sind als die Wernickes. Dieser fand die Werte von n des Jodsilbers für die einzelnen Wellenlängen, indem er sie durch Rechnung[1]) aus dem Werte für das n der Natriumlinie ableitete. Als Grundwert für n_D nimmt er dabei den durch prismatische Ablenkung[2]) gefundenen Wert 2.181 an, während er durch die Interferenzmethode[3]) $n_D = 2.202$ fand, einen Wert, der mit dem von mir gemessenen $n_D = 2.205$ sehr gut übereinstimmt. Die Genauigkeit gibt Wernicke als bei beiden Messungen ungefähr gleich an, somit liegt kein Grund vor, den Wert 2.18 zu bevorzugen.

Bromsilber.

Das Bromieren der Silberblättchen geschah nach den Angaben Wernickes[4]), indem ich das Silberblättchen zunächst erwärmte und dann nur solange, wie zur vollständigen Umwandlung unbedingt nötig, möglichst konzentriertem Bromdampfe aussetzte, damit das Bromieren möglichst rasch vonstatten ging und ein Trübwerden

[1]) Wernicke, Pogg. Ann. Erg. Bd. 8, 1878 p. 73.
[2]) Wernicke, Pogg. Ann. 142, pg. 560—573.
[3]) Wernicke, Pogg. Ann. 142, pg. 560—573.
[4]) Wernicke, Pogg. Ann. 142.

Tabelle VI.

Dispersion des Jodsilbers.

λ	Spiegel Nr. 73	Spiegel Nr. 74	Spiegel Nr. 75	Aus der unter Benutzung aller gefund. Werte gez. Kurve
700	2.149	2.148	2.148	2.149
690	2.152	2.149	2.152	2.153
680	2.155	2.150	2.158	2.157
670	2.158	2.153	2.164	2.161
660	2.161	2.157	2.169	2.165
650	1.166	2.160	2.174	2.170
640	2.170	2.163	2.180	2.175
630	2.174	2.167	2.186	2.181
620	2.179	2.172	2.191	2.186
610	2.184	2.178	2.196	2.192
600	2.190	2.183	2.203	2.199
590	2.196	2.188	2.210	2.205
580	2.204	2.194	2.215	2.212
570	2.211	2.200	2.222	2.219
560	2.219	2.208	2.229	2.227
550	2.228	2.217	2.237	2.235
540	2.239	2.227	2.246	2.244
530	2.249	2.237	2.257	2.253
520	2.261	2.250	2.269	2.263
510	2.274	2.263	2.281	2.275
500	2.288	2.277	2.299	2.288
490	2.307	2.295	2.317	2.306
480	2.331	2.320	2.341	2.328
470	2.360	2.348	2.374	2.358
460	2.397	2.385	2.408	2.400

der Spiegel vermieden wurde. Die Spiegel waren nicht so dick wie beim Jodsilber. Die Interferenzen waren gut sichtbar, wenn auch nicht so scharf wie beim Jodsilber. Zur Abhaltung schäd-

licher Strahlen während der optischen Messung diente ein Lichtfilter aus einer dünnen Bromsilberschicht. Die an drei verschiedenen Spiegeln angestellten Messungen ergaben die nachfolgenden Werte:

Spiegel	Nr. 82	Spiegel	Nr. 83	Spiegel	Nr. 84
λ	n	λ	n	λ	n
565.7	2.271	615.5	2.249	590.1	2.243
464.4	2.331	505.4	2.308	502.1	2.291
		437.5	2.398		

Eine mit Hilfe dieser Werte gezeichnete Dispersionskurve gibt dann für die einzelnen Wellenlängen die in Tabelle VII verzeichneten Werte des Brechungsexponenten von Bromsilber.

Tabelle VII.

Dispersion des Bromsilbers.

λ	n	λ	n
700	2.230	560	2.262
690	2.232	550	2.266
680	2.233	540	2.271
670	2.234	530	2.276
660	2.236	520	2.281
650	2.238	510	2.287
640	2.239	500	2.295
630	2.241	490	2.306
620	2.243	480	2.318
610	2.246	470	2.332
600	2.248	460	2.348
590	2.251	450	2.366
580	2.254	440	2.392
570	2.257		

Wernicke fand durch die Methode der prismatischen Ablenkung, der er in diesem Falle die grössere Genauigkeit zuschreibt, für n_D den Wert 2.253. Dieser Wert stimmt mit dem von mir berechneten sehr gut überein.

Anwendung der Gräserschen Methode zur interpolatorischen Bestimmung der Brechungsexponenten molekularer Metalle.

Der Rechnung zu Grunde gelegt wird einmal die Landoltsche Definition des Refraktionsäquivalentes

$$R_\alpha = P \cdot \frac{n_\alpha - 1}{D},$$

und das andere Mal die ältere Newtonsche Definition

$$R_\alpha = P \frac{n^2_\alpha - 1}{D}.$$

Dabei bedeutet P das Molekulargewicht, D die Dichte, n_α das Lichtbrechungsvermögen der betreffenden Substanz für die Wasserstofflinie H_α. Mit Hilfe dieser Formeln und des Satzes, dass das Refraktionsäquivalent einer Verbindung gleich der Summe der Refraktionsäquivalente ihrer Komponenten ist, sollen die Brechungsexponenten des molekularen Platins und Kupfers aus ihren Verbindungen berechnet und dann mittels der Gräserschen Extrapolationsmethode die wirklichen Brechungsexponenten bestimmt werden. Ausserdem wird die Gräsersche Anwendung auf Silber nachgeprüft.

Zu diesem Zwecke werden die aus den einzelnen Verbindungen gefundenen Werte des Brechungsexponenten in ein Koordinatensystem eingezeichnet, auf dessen Abscissenaxe man die Refraktionsäquivalente abträgt, die in den Verbindungen der nicht metallischen Komponente zukommen, während als Ordinaten die berechneten Brechungsexponenten dienen. Die Verbindungslinie der so für ein Metall gefundenen Punkte soll in ihrem Schnitt mit der Ordinatenachse den wirklichen Brechungsexponenten des „molekularen Metalls" geben. Für die Anwendung der zwei verschiedenen Formeln wird je ein Koordinatensystem benutzt (siehe Tafel I und II).

Für die in der Rechnung benötigten Dichten und Atomgewichte wurden die in der neuesten Ausgabe der physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein angegebenen Werte angenommen. Die Werte für die Refraktionsäquivalente der Halogene und des Sauerstoffs nach der Landoltschen Formel wurden den Angaben in

Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie II. Aufl. 1 Teil und den ebendort erwähnten Originalarbeiten von Brühl, Haagen, Kanonnikoff und Conrady entnommen. Bei Werten, für die verschiedene Bestimmungen vorlagen, wurde das Mittel genommen.

Die Refraktionsäquivalente der Halogene und des Sauerstoffes nach der $(n^2 - 1)$ Formel wurden in analoger Weise bestimmt, wie Landolt und Haagen dieselben nach der $(n - 1)$ Formel berechnen. Es ergibt sich:

für	O	$R\alpha = 8.34$
„	Cl	„ $= 24.15$
„	Br	„ $= 37.76$
„	J	„ $= 62.15$

Kupfer.

Es wurden die Werte für n des molekularen Kupfers berechnet aus dem Oxydul, dem Oxyd, dem Bromür und dem Jodür. Den Brechungsexponenten des Oxyduls bestimmte Wernicke,[1]) den des Oxydes Friedel.[2]) Es ergibt sich:

nach der Formel:	$\frac{n-1}{D}$	$\frac{n^2-1}{D}$
n im Oxydul	3.456	3.147
„ „ Oxyd	2.414	2.330
„ „ Bromür	3.120	2.919
„ „ Jodür	2.438	2.627

Trägt man diese Werte in die entsprechenden Koordinaten ein, so ergeben sich je 4 Punkte, von denen sich jedesmal drei, nämlich die aus dem Oxydul, Bromür und Jodür gefundenen durch eine angenähert gerade Linie verbinden lassen, während der aus dem Oxyd gefundene Wert ganz abseits von dieser Kurve liegt. Wenn man in Betracht zieht, dass in den ersten drei Verbindungen das Kupfer einwertig, im Oxyd dagegen zweiwertig ist, so kann man

[1]) Wernicke, Pogg. Ann. 139, p. 143.
[2]) Friedel, l. c. p. 10.

die Abweichung, die nicht auf einen Fehler in der Bestimmung des Brechungsexponenten zurückgeführt werden kann, diesem Umstande zuschreiben. Die beiden Kurven bestimmen den Brechungsexponenten in dem einen Falle zu ca 3.5 im anderen Falle zu ca. 3.2.

Platin.

Aus dem für das Chlorür gefundenen Brechungsexponenten berechnet sich nach der $(n^2 - 1)$ Formel n des molekularen Platins zu 3.63. Die Anwendung der $(n^2 - 1)$ Formel ergibt unter Benutzung der Gräserschen Angaben für n_α und D des Platinoxydes:

n_α des Platins im Oxyd = 2.92

„ „ „ „ Chlorür = 3.16.

Es erscheint nach den bei dem Kupfer gemachten Erfahrungen fraglich, ob es erlaubt ist, eine Extrapolationskurve für n des molekularen Platins aus der Verbindungslinie der aus dem Oxyd und dem Chlorür gefundenen Werte abzuleiten, da wir es in dem einen Falle mit einer Oxyd- im anderen Falle mit einer Oxydulverbindung zu tun haben. Zur Bestimmung der Extrapolationskurven macht sich vielmehr noch die Kenntnis der optischen Eigenschaften anderer Verbindungen des Platins notwendig.

Silber.

Die Nachprüfung der Wernickeschen Werte für Brom- und Jodsilber hatte, besonders für das erste, völlige Bestätigung der Wernickeschen Messungen ergeben. Dagegen zeigt eine Wiederholung der Rechnung eine Abweichung von dem Gräserschen Ergebnis, indem ich aus dem Bromid für das Metall $n_\alpha = 2.990$ fand (Gräser: 3.357). Gräser kann also nicht den Wernickeschen Wert benutzt haben, eine Rückwärtsrechnung ergibt vielmehr einen Wert $n_\alpha = 2.331$, der mit Wernickes und meinen Messungen in Widerspruch steht und wohl nicht richtig ist. Wende ich noch zur Berechnung des n_α aus dem Jodsilber den von mir gefundenen, etwas höheren, Brechungsexponenten von AgJ an, so ergeben sich dann für n_α des Ag, unter Benutzung der übrigen Gräserschen Werte:

nach der Formel:	$\frac{n-1}{D}$	$\frac{n^2-1}{D}$
n_α im Oxyd =	2.068	2.355
„ „ Chlorid =	2.679	2.582
„ „ Bromid =	2.990	2.932
„ „ Jodid =	3.366	3.155

Die Verbindungslinie der entsprechenden Punkte im Koordinatensystem ist für beide Formeln angenähert eine Gerade. Bei der Anwendung der zweiten Formel fällt der Wert aus dem Bromid etwas aus dem Verlauf der Kurve heraus, die für die anderen drei Punkte eine Gerade ergeben würde, ein Umstand, der eventuell auf die Verschiedenheit in dem Verhalten der Absorption zurückgeführt werden kann. Für den Brechungsexponenten des molekularen Silbers liefern die beiden Kurven in ihren Schnittpunkten mit der Ordinatenachse die Werte 2.0 und 2.2 in guter Übereinstimmung mit Gräser (ca. 2.0).[1])

[1]) Zur Rechtfertigung der Annahme, dass die Extrapolationskurve ungefähr eine gerade Linie ist, die für Wasserstoff (Gräser l. c. Tafel II, Fig. 5) und für Silber giltig ist, dagegen für Kupfer nicht ohne besondere Annahmen zu stimmen scheint, seien noch zwei Fälle angeführt, die die gemachte Annahme gleichfalls bestätigen. Von Rubidium und Kalium sind die Brechungsexponenten ihrer Halogenverbindungen bekannt. Ich entnehme deren Werte den Angaben in Landolt und Börnstein, Phys.-chem. Tabellen 3. Aufl. 1905 und ebenso die Werte der zugehörigen Dichten. Es berechnet sich nun nach den beiden Formeln:

Für Rubidium: nach der Formel:	$\frac{n-1}{D}$	$\frac{n^2-1}{D}$
n_α im Chlorid =	1.30	1.33
„ „ Bromid =	1.31	1.35
„ „ Jodid =	1.34	1.40

Für Kalium: nach der Formel:	$\frac{n-1}{D}$	$\frac{n^2-1}{D}$
n_α im Chlorid =	1.19	1.16
„ „ Bromid =	1.20	1.24
„ „ Jodid =	1.28	1.31

Trägt man diese Werte in das bekannte Koordinatensystem ein, so findet man als deren Verbindungslinien wiederum zwei fast vollständig gerade Linien. Es ergeben sich dann als Grenzwerte der Brechungsexponenten der molekularen Metalle nach beiden Formeln für Rubidium ca. 1.3, für Kalium ca. 1.1.

Zusammenfassung der Resultate.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Darstellung der Brom- und Chlorverbindungen von Metallen, die nicht ohne Weiteres von den Halogenen angegriffen werden, durch direkte Zerstäubung in einer Halogenatmosphäre erscheint als prinzipiell möglich. Als Hauptschwierigkeiten sind anzusehen erstens, dass die Zerstäubung nicht im reinen Halogengas bezw. -dampf geschehen kann, sondern immer nur bei Gegenwart eines anderen Gases (N_2), das den Ausschluss von Sauerstoff bewirken muss; zweitens, dass sehr leicht verschiedene Oxydationsstufen während derselben Zerstäubung entstehen. Doch ist der letztere Übelstand durch passende Wahl der Versuchsbedingungen wohl zu beseitigen. So gelang es mir, Platinchlorür darzustellen. Die Darstellung der Jodverbindungen gelingt dagegen auf diese Weise nicht.

2. Die Verbindung der Elemente scheint bei dieser Darstellung ausserordentlich locker zu sein, da sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur teils sehr rasch (z. B. bei Gold), teils langsamer (bei Platin) wieder zersetzten. Immer aber ist die Zersetzung rascher als bei denselben, auf anderem Wege hergestellten, Verbindungen.

3. Metalle, die direkt von den Halogenen angegriffen werden, lassen sich nicht in deren Dämpfen zerstäuben.

4. Es wurden die Brechungsexponenten bestimmt für $PtCl_2$, CuJ und CuBr. Ferner wurde die Lichtbrechung mehrerer Zerstäubungsprodukte von Platin in Bromdampf gemessen, die, offenbar Gemische verschiedener Oxydationsstufen, keine konstanten Werte ergaben. Für Kupferjodür wurde an einigen Spiegeln die Absorption gemessen.

5. Eine Nachprüfung der Wernickeschen Werte für n von Jodsilber und Bromsilber gab eine Bestätigung derselben, mit einer geringen Abweichung beim Jodsilber.

Zusammenstellung der optischen Konstanten für einige Wellenlängen.

Wellenlänge	700	650	600	550	500	450
	Brechungsexponenten n:					
Platinchlorür	1.95	1.96	1.98	1.99	2.00	
Kupferjodür	1.990	2.007	2.033	2.070	2.124	2.214
Kupferbromür	zwischen 2.0 und 2.2					
Jodsilber	2.148	2.167	2.192	2.227	2.288	2.443
Bromsilber	2.237	2.238	2.248	2.266	2.295	2.366
	Absorptionskoefficienten nk:					
Kupferjodür	0.026	0.036	0.040	0.042	0.044	0.046

6. Die Anwendung der Gräserschen Extrapolationsmethode zur Bestimmung der Brechungsexponenten molekularer Metalle ergibt für Cu ungefähr $n = 3.4$, für Rubidium ungefähr $n = 1.3$, für Kalium ungefähr $n = 1.1$.

7. Eine Nachprüfung der Gräserschen Anwendung auf Silber ergibt für n_α des Ag aus Bromsilber den Wert 2.990 entgegen der Gräserschen Bestimmung von 3.357. Dadurch gestaltet sich die Extrapolationskurve zu fast einer Geraden aus, welche für n_α als Refraktionsgrenzwert des Brechungsexponenten des Silbers den Wert ca. 2.1 liefert.

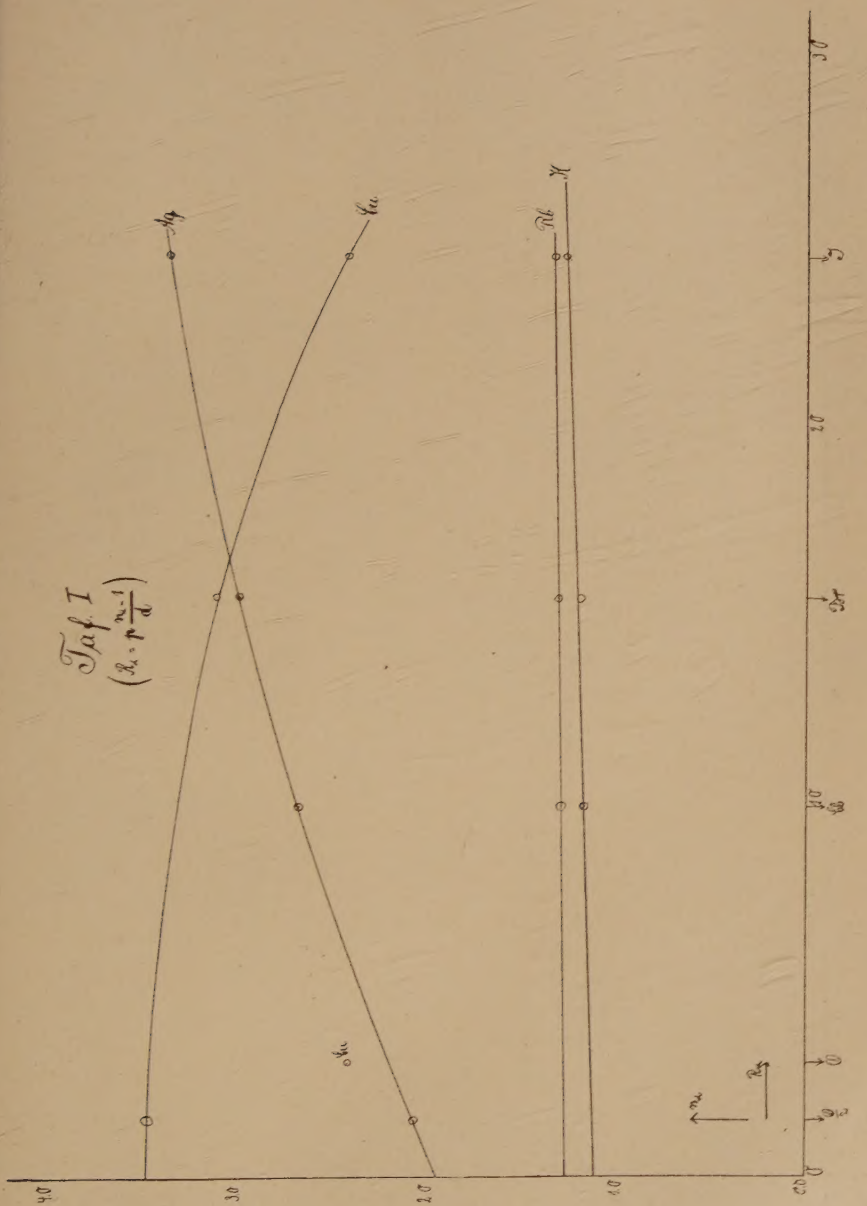
Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden in den Jahren 1903 bis 1906 im physikalischen Institut der Universität Leipzig auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Wiener ausgeführt. Am Schlusse derselben ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Wiener sowie Herrn Privatdozent Dr. Scholl für die vielfache Anregung und Unterstützung, deren ich mich bei meiner Arbeit erfreuen durfte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

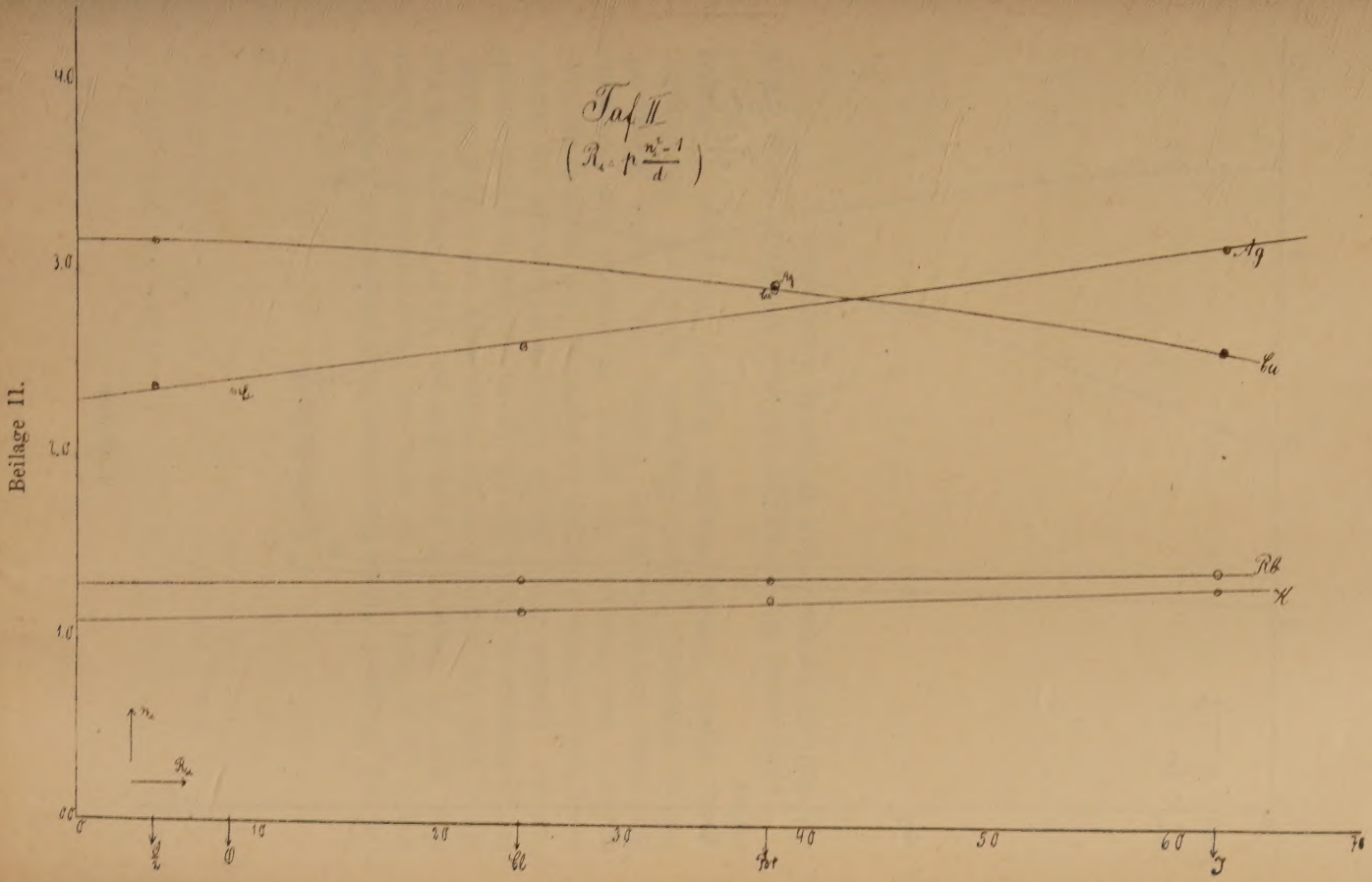
Ich, Reinhold Alfred Mey, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde am 6. Juni 1881 als Sohn des Blumenfabrikanten Robert Emil Mey zu Neugersdorf i. Sa. geboren. Dort besuchte ich von Ostern 1887 bis Ostern 1893 die Privatschule und hierauf das kgl. Realgymnasium zu Zittau, das ich Ostern 1900 mit dem Reifezeugnis verliess. Alsdann bezog ich die Leipziger Universität, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren und Dozenten: Beckmann, Boltzmann, Bruns, Dahms, Des Coudres, Hausdorff, Heinze, Hofmann, Hölder, Jungmann, Knoblauch, Kowalewsky, Marx, Scholl, Volkelt, Wagner, Wiener, Wislicenus †, Wundt Zirkel.

Allen diesen Herren möchte ich auch hierdurch meinen Dank für vielfache Anregung und Förderung aussprechen.

Beilage I.


Taf. I
$\left(\frac{R_e \cdot p^{n-1}}{d}\right)$
λ_g
λ_w
λ_{Ku}
Re
α
α_{Ku}
α_w
α_g
40
30
20
10
0
5
15
25
35
45
55
cm

Beilage II.

Taf II

$$\left(R_u = f\,\frac{n^2-1}{d} \right)$$